

## 明細書

## 感熱記録体用増感剤分散体の製造方法及び感熱記録体

## 技術分野

- 5 本発明は、感熱記録体用の高感度化材料としての増感剤を微粒子化した分散体の製造方法、及び該増感剤分散体を使用した感熱記録体に関するものである。

## 背景技術

- 10 染料、顕色剤及び増感剤との熱発色反応を利用した感熱記録体は、システムが安価であることから、ファクシミリ、プリンター、ラベル、チケット等に広く利用されている。

- 感熱記録体については、発色感度を向上させるための増感剤の研究が鋭意なされている。例えば、増感剤 1, 2-ビス (3-メチルフェノキシ) エタンを、染料と共にサンドグラインダー (湿式粉碎機) を用いて平均粒子径が 0. 4
- 15 0  $\mu\text{m}$ 、0. 25  $\mu\text{m}$ 、0. 10  $\mu\text{m}$  となるように粉碎すると発色性に優れることが開示されている (例えば特開平 5-168965 号公報参照)。しかしながら、表 1 に見られる通り、増感剤の平均粒子径は 1~3  $\mu\text{m}$  で用いられているのが現状である。しかもサンドグラインダーによる粉碎技術では、増感剤の平均粒子径を 1~3  $\mu\text{m}$  に粉碎するには多大の時間を必要とするという問題
- 20 がある。まして平均粒子径が 0. 40~0. 10  $\mu\text{m}$  の粉碎物を得ようとすると、更に多くの時間を必要とすることから、実用的には、ほど遠い技術であったというのが現状である。

表 1

文 献 名	粉 碎 物	粉 碎 方 法	平均粒子径 ( $\mu\text{m}$ )
特開平 2-70482	1-フェノキシ-2-ナフトキシ(1)-エタンと 3-(N-シクロヘキシル-N-メチルアミノ)-6-メチル-7-フェニルアミノフルオランとの混合物	サンドグラインダー	3
特開平 10-24657	2-ベンジルオキシナフタレン	サンドグラインダー	1.0
特開平 10-44601	シュウ酸ジ-p-メチルベンジルエステルと 4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシ-ジフェニルスルホンとの混合物	サンドグラインダー	1.5
特 開 平 10-100534	1-(4-メチルフェノキシ)-2-(2-ナフトキシ)エタン	サンドグラインダー	1.5
特 開 平 10-100537	1,2-ジ(3-メチルフェノキシ)エタン	サンドグラインダー	1.0

また、サンドグラインダーによる粉碎技術で得られる増感剤分散体を、静置し、長時間保管・貯蔵した場合、分散物は下層に沈降するが、その沈降物は硬く締まった状態となるため、使用に際し、これを再分散させる場合にも解れ難く、従って解すためには、かなりの動力を要するという欠点がある。

#### 発明の開示

本発明の課題は、前記、従来技術の欠点を解決することにある。即ち、容積効率が良く、かつ短時間で微粒子化された増感剤分散体を製造し、該分散体が保管・貯蔵安定性に優れ、更に、該増感剤分散体を使用することにより、高感度で、地肌の汚れが殆んどなく、しかも記録像の保存安定性のよい感熱記録体を提供することにある。

#### 発明の概要

本発明者等は、上記の課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、増感剤の微粒子化法について、従来のサンドグラインダーによる粉碎法から発想を変え、乳化分散剤水と増感剤を加熱溶融させ、油・水系で乳化微粒子化させたところ、容積効率が良く、かつ短時間で平均粒子径が  $3\mu\text{m}$  以下の増感剤の乳化分散体が見いだされた。更に研究を重ねた結果、加熱溶融させ微粒子

化した増感剤分散体を急冷下で結晶化させることにより、乳化が破壊せず流動性のよい分散体を得られ、かつ本品を長期保管・貯蔵した場合でも、再分散性に優れた増感剤分散体を得られることを見い出した。更に、本増感剤分散体を用いて、高感度でしかも地肌かぶりが殆んどなく、記録像の保存安定性に優れた感熱記録体を得られることを見い出し、本発明を完成した。

本発明は、纏めると次の発明を包含する。

(1) 乳化分散剤水中の感熱記録体用増感剤を、加熱溶融下で乳化微粒子化し、次いで微粒子化した乳化分散体を急冷下で結晶化させることを特徴とする増感剤分散体の製造方法。

10 該増感剤とは、1, 2-ビス(フェノキシ)エタン、1, 2-ビス(3-メチルフェノキシ)エタン、1, 2-ビス(4-メチルフェノキシ)エタン、p-ベンジルビフェニル、シュウ酸ジ-p-メチルベンジル、β-ナフチルベンジルエーテルからなる群より選ばれる少なくとも1種をいう。

15 (2) 増感剤乳化分散体を急冷下で結晶化させ、該急冷後の到達温度が、50℃以下である前(1)記載の増感剤分散体の製造方法。

(3) 増感剤と乳化分散剤の混合固形分濃度が10～65質量%で、平均粒子径が3μm以下になるように乳化微粒子化することを特徴とする前記(1)または(2)記載の増感剤分散体の製造方法。

20 (4) 前(1)～(3)のいずれかに記載の製造方法によって得られる増感剤分散体。

(5) 前(4)記載の増感剤分散体と、感熱記録体用染料又は感熱記録体用顕色剤を湿式粉砕することを特徴とする感熱記録体用混合分散体の製造方法。

(6) 前(5)記載の製造方法によって得られる感熱記録体用混合分散体。

25 (7) 支持体面上に、前(4)記載の増感剤分散体又は前(6)記載の感熱記録体用混合分散体を含有することを特徴とする感熱記録体。

(8) 染料が、3-N, N-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-N, N-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-N, N-ジアミルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-N, N-ジエチルアミノ-7-(m-トリフルオロメチルアニリノ)フルオ

ラン、3-(N-イソアミル-N-エチル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-p-トリル-N-エチル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-イソペンチル-N-エチル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-シクロヘキシル-N-メチル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-N,N-ジエチルアミノ-6-クロロ-7-アニリノフルオラン及び3,3-ビス(4-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリドからなる群より選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする前(7)記載の感熱記録体。

(9) 顕色剤が、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホン、ビス(3-アリル-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニルチオエトキシ)メタン、ビス(4-ヒドロキシフェニルチオエチル)エーテル、4,4'-シクロヘキシリデンジフェノール、4-ベンジルオキシ-4'-ヒドロキシジフェニルスルホン、4-アリルオキシ-4'-ヒドロキシジフェニルスルホン、p-ヒドロキシ安息香酸ベンジル、3,5-ジ( $\alpha$ -メチルベンジル)サリチル酸及びその亜鉛塩、2,4-ビス(フェニルスルホニル)フェノール、2,4-ビス(フェニルスルホニル)-5-メチルフェノール、4-ヒドロキシベンゼンスルホアニリド、トルエンジイソシアネートとジアミノジフェニルスルホン及びフェノールとの反応混合物、4,4'-ビス(p-トルエンスルホニルアミノカルボニルアミノ)-ジフェニルメタン、p-トルエンスルホニルアミノカルボアニリド、 $\alpha,\alpha'$ -ビス{4-(p-ヒドロキシフェニルスルホン)フェノキシ}-p-キシレン、2,2-ビス(ヒドロキシメチル)-1,3-プロパンジオールの重縮合物と4-ヒドロキシ安息香酸との脱水縮合物、4,4'-{オキシビス(エチレンオキシ-p-フェニレンスルホニル)}ジフェノールからなる群より選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする前(7)又は(8)記載の感熱記録体。

本発明の増感剤分散体の製造方法により、感熱記録体用増感剤を短時間で乳化微粒子化することができ、得られた増感剤分散体は、長期間保管・貯蔵した

後、感熱記録体用塗液材料として使用する場合でも、再分散する動力ないし時間が従来に比し大幅に節約でき、いつでも短時間で塗液調製が出来ることから、感熱記録体を製造する上で極めて有利である。また得られた増感剤分散体を使用した感熱記録体は、発色性及び記録像の保存性に優れ、かつ熱及び湿度下  
5 で地肌かぶりの少ない感熱記録体が得られる。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の実施の形態を詳細に説明する。

通常、高感度の発色性が要求される感熱記録体には、感熱記録層に微粒子化された増感剤が含有されている。この増感剤は、あまり融点の高いものを使用  
10 すると増感剤としての機能が発揮されず感熱記録体の発色性（記録感度）は向上しない。一方、融点が低過ぎると感熱記録体が高温下に曝された場合に自然発色して汚れ（地肌かぶり）が生じるという問題がある。このような理由から融点は80～130℃の増感剤が好ましい。

従って、本発明で使用する増感剤は、融点が80～130℃のもので、1,  
15 2-ビス（フェノキシ）エタン（mp 96℃）、1, 2-ビス（3-メチルフェノキシ）エタン（mp 98℃）、1, 2-ビス（4-メチルフェノキシ）エタン（mp 125℃）、p-ベンジルビフェニル（mp 86℃）、シュウ酸ジ-p-メチルベンジル（mp 103℃）、β-ナフチルベンジルーエテル（mp 101℃）からなる群より選ばれる少なくとも1種を用いることを特徴とする。  
20

又、もちろん、これらの増感剤は、後記する染料及び顯色剤との組み合わせに於いて発色感度、記録像の保存性、地肌の汚れ等において、特に優れているものである。ここに、発明の実施の形態を増感剤分散体の製造方法と、それを用いた感熱記録体に二分して説明する。

25 先ず、第1の発明に係わる増感剤分散体の製造方法について説明する。

本発明は、従来のサンドグラインダーによる粉碎法に変えて、短時間で、しかも容積効率が良く、安価に増感剤を微粒子化する方法を提供することにあるが、その技術的特徴は、先ず増感剤を乳化分散剤水で増感剤が溶融する加熱温度下で乳化微粒子化することにある。この時に使用する乳化分散剤としては、

ポリスルホン酸塩、ポリアクリル酸ソーダ、ポリビニルアルコール（各種の鹸化度、PH、変性方法及び重合度からなるもの）、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ポリアクリルアミド、デンプン、スチレン・無水マレイン酸共重合体塩、エチレン・アクリル酸共重合体塩、スチレン・ブタジエン共重合体、尿素樹脂、メラミン樹脂、アミド樹脂、メタクリル酸メチル・ブタジエン共重合体、メタクリル酸メチル・スチレン・ブタジエン共重合体、アクリロニトリル・ブタジエン共重合体、スチレン重合体、イソプレン重合体、ブタジエン重合体、酢酸ビニル・アクリル酸エステル共重合体、アクリル酸エステル重合体、酢酸ビニル・エチレン共重合体、塩化ビニル重合体、塩化ビニリデン重合体、スルホコハク酸の塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキル硫酸ナトリウム、アルキルアンモニウムクロリド、トリメチルアルキルアンモニウムブロミド、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、ポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチルソルビタンアルキルエステル、アルキルアミノ酸等、及びこれらの組み合わせが例示されるが、乳化性が高くてもあまりにも泡立ちやすいものは、操作性が悪く、乳化分散剤として好ましくなく又一方、使用した乳化分散剤により、感熱記録体が汚れやすくなったり、耐水性が劣ったり、減感性が生じたりするものは好ましくない。従って、これ等のうち、中でも、ポリビニルアルコール、各種セルロース、アルキル硫酸エステル塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、ポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテル等が好ましい。

乳化分散剤の使用量は、増感剤に対し0.01～10質量%が好ましい。更に好ましくは、0.05～6質量%である。因みに、0.01質量%未満の場合は、十分な乳化分散が困難となり、一方、10質量%をこえると乳化分散体の泡立が多くなり、更には、これを用いた感熱記録体は、耐水性が低下する等の欠点がある。

増感剤を乳化分散剤水で、増感剤が溶融する加熱温度下で乳化微粒子化する

装置としては、(1) ホモミキサー型、櫛歯型又は断続ジェット流発生型の高速回転型乳化装置、(2) コロイドミル型乳化装置、(3) 高圧乳化装置、(4) ロールミル型乳化装置、(5) 超音波式乳化装置、(6) 膜式乳化装置等及びその組み合わせが例示される。

- 5      このような装置を使用して、乳化微粒子化する際における増感剤と乳化分散剤水との混合分散体の固形分濃度は、10～65質量%とするのが好ましい。因みに、65質量%をこえると乳化系での転相が生じ、一方、10質量%未満では処理効率が劣り、経済的にも無駄である。

- 10      上記装置を使用して、増感剤を乳化微粒子化する際の平均粒子径は、3.0  $\mu\text{m}$ 以下、好ましくは1.5  $\mu\text{m}$ 以下、更に高い発色感度が要求される場合は0.5  $\mu\text{m}$ 以下にするのが好ましい。因みに、平均粒子径が3.0  $\mu\text{m}$ をこえる場合は、期待する発色感度が得られ難いという問題がある。

- 15      本発明において、もう一つの技術的特徴は、加熱溶融下で乳化微粒子化した増感剤分散体を、急冷下で結晶化させることである。この急冷下で結晶化させる手段は、その前段の増感剤を加熱溶融下で微粒子化する手段と併せて、本発明において重要な構成をなすものである。この急冷下で結晶化させることにより、乳化が破壊されず流動性の良い分散体を得られ、しかも長期間の保管・貯蔵安定性に優れた増感剤分散体を得ることができる。逆に、加熱溶融下で乳化微粒子化した増感剤分散体を緩慢に冷却すると、増感剤粒子が巨大な結晶化物  
20      (数十 $\mu\text{m}$ )に成長し、本来の感熱記録体への発色性の向上剤としての増感剤の機能が発揮できなくなる。更に詳しく急冷下の結晶化条件を説明すると、乳化微粒子化した増感剤分散体を急冷下で結晶化させる際の温度条件は、50℃以下、更に好ましくは30℃以下に速やかに冷却することが重要である。その冷却方法としては、乳化微粒子化した増感剤乳化分散体を、

- 25      (1) 冷水又は乳化分散剤水を含む冷水、若しくは既に得られ冷却された増感剤乳化分散体液中に流し込み50℃以下、更に好ましくは30℃以下に急冷する。

(2) 冷媒等で、冷却されるように設計されている熱交換器を通し、50℃以下、更に好ましくは30℃以下に急冷する。この時、到達温度に達するまで

の冷却速度は、好ましくは $3^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以上、更に好ましくは $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以上である。

といった方法等及びその組み合わせが例示される。

- ここに、増感剤分散体を製造する方法として本発明がいかに効率の良い方法であるかを説明するために従来のサンドグラインダー法と本発明法とを比較し表2に示す。

表 2

	平均粒子径 ( $\mu\text{m}$ )	釜容量 (ml)	増感剤量 (部)	処理時間 (分)
本発明法	2.0	350	150	0.5
本発明法	1.0	350	150	1.5
本発明法	0.3	1,000	150	21.5
本発明法	0.3	500	210	3.0
サンドグラインダー法	2.0	400	50	90
サンドグラインダー法	1.0	400	50	180
サンドグラインダー法	0.3	400	50	480

- 表2の実施の説明は、実施例で詳しく説明するが、上記の表から明らかであるように、増感剤分散体を製造するのに、従来のサンドグラインダー法では、所望の平均粒子径にするための粉砕に要する時間は、平均粒子径が $2.0\mu\text{m}$ のものを得るのに要する処理時間が90分、 $1.0\mu\text{m}$ の場合は180分、そして $0.3\mu\text{m}$ の場合は480分を要するのに対し、本発明の方法によれば、対応する平均粒子径にするための乳化に要する時間は、 $2.0\mu\text{m}$ の場合は0.5分、 $1.0\mu\text{m}$ の場合は1.5分、そして $0.3\mu\text{m}$ の場合は3.0～21.5分と、処理に要する時間が格段の差をもって本発明の方法が有利であることが解る。

又、(増感剤処理量/釜容積)においても、本発明の方法の有利さは、明らかである。

- 更に、従来のサンドグラインダー法で微粒子化した増感剤分散体は、特に平



均粒子径が $1\ \mu\text{m}$ 程度までのものは、長期間保存していると分散体が下層に沈殿し、しかも沈殿物が硬く締ったものとなる。そのため、使用に際して、これを解して再分散させる場合には多大の動力ないし時間を要するという保管・貯蔵安定性に欠ける問題があり、保管方法に十分な注意が必要であった。

5      これに対し、本発明の方法で微粒子化した増感剤分散体は、平均粒子径が $1.0\sim 2.0\ \mu\text{m}$ 程度のもので長期間保管・貯蔵しても、使用に際して、その沈降物を再分散させることは極めて容易であり、再分散させるのに殆ど動力  
10      ないし時間を要しないことは驚くべき特徴である。増感剤分散体のこのような特徴は、本発明の方法によって始めて導き出されるものであり、その粒子形態  
15      が球状に形成されていることに起因するものと考えられる。そして、このような特徴は、増感剤分散体を静置状態で長期間保管・貯蔵した後に、感熱記録体  
20      用塗料材料として使用する場合でも、解すための動力ないし時間が従来に比し大幅に節約でき、いつでも短時間で塗液調製ができることから、感熱記録体を製造する上で極めて有利である。

15      もちろん、必要に応じ、本増感剤分散体の製造にあたって、高級アルコール系、脂肪族エステル系、オイル系、シリコン系、変性炭化水素油系、パラフィン系等からなる消泡剤を用いてもよい。

20      本発明の増感剤乳化分散体の製造方法をバッチ方式で行ってもよいが、以下で述べる等を用いた連続方式で行う事も可能である。即ち、連続方式の工程の流れとして、

25      (1) 増感剤を融点以上で加熱溶融し、一方、分散剤水を $100^{\circ}\text{C}$ 附近で加熱溶解しておく。次に、(2) 両者を所望の割合で混合機に連続的に流し込み、油・水の分散状態にする。更に、(3) 本分散状態液を連続的に乳化機に流し込み、増感剤の乳化分散液をつくる。(4) 最後に、乳化機から連続的に乳化分散液を排出させ、冷却装置をつけた冷却槽に流し込み、急冷下で増感剤乳化分散液の増感剤を結晶化させる。(5) 必要に応じ、凝集物等をほぐすための装置を通し製品化する等が考えられる。

本発明に係わる第2の発明は、上記の方法によって製造される増感剤分散体を用いた感熱記録体に関するものである。

先ず、本増感剤分散体を感熱記録体に用いる方法として、

(1) 該増感剤の乳化分散体をそのまま使用する。

(2) 該増感剤の乳化分散体と、既に微粒子化されている他の増感剤分散体を併用して使用する。

5 (3) 該増感剤の乳化分散体と、感熱記録体用染料をサンドグラインダー等で粉砕し、増感剤・染料の混合分散体の形態にしたものを使用する。

(4) 該増感剤の乳化分散体と、感熱記録体用顕色剤をサンドグラインダー等で粉砕し、増感剤・顕色剤の混合分散体の形態にしたものを使用する。  
等、及びその組み合わせが挙げられる。

10 上記(2)記載の場合、既に微粒子化されている他の増感剤分散体を構成する増感剤としては、ジフェニルスルホン、シュウ酸ジベンジル、シュウ酸-p-クロロベンジル、ステアリン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、m-ターフェニル、p-ビフェニル-p-トリルエーテル等を挙げることができる。中でも、発色性向上剤としてステアリン酸アミド、エチレンビスステア  
15 リン酸アミドは好ましい。

上記(1)～(4)の本増感剤分散体に必要に応じて染料、顕色剤、顔料、接着剤、耐光性改良剤、耐水性改良剤、耐可塑剤性改良剤、金属石鹼、ワックス、界面活性剤、消泡剤、分散剤等を用いて感熱記録体ができる。

次に、各構成要素について順次説明する。

20 染料としては、従来公知の化合物、例えば、フルオラン化合物、インドリルフタリド化合物、ジビニルフタリド化合物、ピリジン化合物、スピロ化合物、フルオレン化合物、トリアリールメタン化合物、ジアリールメタン化合物等を好ましく使用することができる。具体例としては、以下のものが好ましく使用される。

25 3-N, N-ブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-N, N-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ピロリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-モルホリノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-N, N-ジメチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン

、 3-N, N-ジ-n-ブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン  
 、 3-N, N-ジ-n-ペンチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラ  
 ン、 3-N, N-ジ-n-オクチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオ  
 ラン、 3-N, N-ジアミルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、  
 5 3-N, N-ジエチルアミノ-7-(m-トリフルオロメチルアニリノ)フル  
 オラン、

3-(N-n-プロピル-N-メチル)アミノ-6-メチル-7-アニリノ  
 フルオラン、 3-(N-n-ブチル-N-メチル)アミノ-6-メチル-7-  
 アニリノフルオラン、 3-(N-n-ブチル-N-エチル)アミノ-6-メチ  
 10 ル-7-アニリノフルオラン、 3-(N-イソアミル-N-エチル)アミノ-  
 6-メチル-7-アニリノフルオラン、 3-(N-イソブチル-N-メチル)  
 アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、 3-(N-イソブチル-N-  
 エチル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、 3-(N-n-ペン  
 15 チル-N-エチル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、 3-(N-  
 イソペンチル-N-エチル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン  
 、 3-(N-n-ヘキシル-N-エチル)アミノ-6-メチル-7-アニリノ  
 フルオラン、 3-(N-n-オクチル-N-エチル)アミノ-6-メチル-7-  
 アニリノフルオラン、 (N-p-トリル-N-エチル)アミノ-6-メチル  
 -7-アニリノフルオラン、

20 3-(N-シクロペンチル-N-エチル)アミノ-6-メチル-7-アニリ  
 ノフルオラン、 3-(N-シクロヘキシル-N-メチル)アミノ-6-メチル  
 -7-アニリノフルオラン、 3-(N-シクロヘキシル-N-n-プロピル)  
 アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、 3-(N-シクロヘキシル-  
 N-n-ブチル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、 3-(N-  
 25 シクロヘキシル-N-n-ヘキシル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフル  
 オラン、 3-(N-シクロヘキシル-N-n-オクチル)アミノ-6-メチル  
 -7-アニリノフルオラン、 3-N, N-ジエチル-6-クロロ-7-アニリ  
 ノフルオラン、

3-N-(2-メトキシエチル)-N-イソブチルアミノ-6-メチル-7

-アニリノフルオラン、3-N-(2-エトキシエチル)-N-エチルアミノ  
 -6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-N-(3-メトキシプロピル)  
 -N-メチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-N-(3-  
 エトキシプロピル)-N-メチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラ  
 5   ン、3-N-(3-エトキシプロピル)-N-エチルアミノ-6-メチル-7  
 -アニリノフルオラン、3-N-(2-テトラヒドロフルフリル)-N-エチ  
 ルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-N-(4-メチルフェ  
 ニル)-N-エチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、

3, 6-ジメトキシフルオラン、3-ジメチルアミノ-7-メトキシフルオ  
 10   ラン、3-ジエチルアミノ-7-メトキシフルオラン、3-ジエチルアミノ-  
 7-メチルフルオラン、3-N-シクロヘキシル-N-n-ブチルアミノ-7-  
 メチルフルオラン、3-N-エチル-N-イソペンチルアミノ-7-メチル  
 フルオラン、3-ジエチルアミノ-7-クロロフルオラン、3-N, N-ジエ  
 チルアミノ-6-クロロ-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6  
 15   -メチル-7-クロロフルオラン、3-ジエチルアミノ-6, 7-ジメチルフ  
 ルオラン、3, 6-ビス(ジフェニルアミノ)フルオラン、3-ジエチルアミ  
 ノ-7-ジベンジルアミノフルオラン、3-ジ-N-ブチルアミノ-7-ジベ  
 ンジルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-n-オクチルアミノフル  
 オラン、3-ジエチルアミノ-7-アニリノフルオラン、3-N-エチル-N  
 20   -イソペンチル等のフルオラン化合物；

3, 3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリ  
 ド、3, 3-ビス(1, 2-ジメチルインドール-3-イル)-5-ジメチル  
 アミノフタリド、3, 3-ビス(1, 2-ジメチルインドール-3-イル)-  
 6-ジメチルアミノフタリド、3, 3-ビス(2-フェニルインドール-3-  
 25   イル)-6-ジメチルアミノフタリド、3, 3-ビス(1-エチル-2-メチ  
 ルインドール-3-イル)フタリド、3, 3-ビス(1-オクチル-2-メチ  
 ルインドール-3-イル)フタリド、3-(4-ジメチルアミノフェニル)-  
 3-(1, 2-ジメチルインドール-3-イル)フタリド、3-(4-ジメチ  
 ルアミノフェニル)-3-(2-メチルインドール-3-イル)フタリド、3

ー（２－エトキシ－４－ジエチルアミノフェニル）－３－（１－エチル－２－メチルインドール－３－イル）フタリド、３－（２－エトキシ－４－ジブチルアミノフェニル）－３－（１－エチル－２－メチルインドール－３－イル）フタリド、３－（２－エトキシ－４－ジエチルアミノフェニル）－３－（１－オクチル－２－メチルインドール－３－イル）フタリド等のインドリルフタリド化合物；

3, 3－ビス〔２, ２－ビス（４－ジメチルアミノフェニル）エテニル〕－４, 5, 6, 7－テトラクロロフタリド、3, 3－ビス〔２, ２－ビス（４－ピロリジノフェニル）エテニル〕－４, 5, 6, 7－テトラプロモフタリド、  
10 3, 3－ビス〔２－（４－メトキシフェニル）－２－（４－ジメチルアミノフェニル）エテニル〕－４, 5, 6, 7－テトラクロロフタリド、3, 3－ビス〔２－（４－メトキシフェニル）－２－（４－ピロリジノフェニル）エテニル〕－４, 5, 6, 7－テトラクロロフタリド等のジビニルフタリド化合物；

3－（２－エトキシ－４－ジエチルアミノフェニル）－３－（１－エチル－  
15 ２－メチルインドール－３－イル）－４又は７－アザフタリド、3－（２－エトキシ－４－ジエチルアミノフェニル）－３－（１－エチル－２－フェニルインドール－３－イル）－４又は７－アザフタリド、3－（２－エトキシ－４－ジエチルアミノフェニル）－３－（１－オクチル－２－メチルインドール－３－イル）－４又は７－アザフタリド、3－（２－ヘキシルオキシ－４－ジエチルアミノフェニル）－３－（１－エチル－２－メチルインドール－３－イル）  
20 －４又は７－アザフタリド、3－（２－*n*－ブトキシ－４－ジエチルアミノフェニル）－３－（１－エチル－２－フェニルインドール－３－イル）－４又は７－アザフタリド、3－（２－メチル－４－ジエチルアミノフェニル）－３－（１－エチル－２－メチルインドール－３－イル）－４又は７－アザフタリド  
25 、3－（２－メチル－４－ジエチルアミノフェニル）－３－（１－*n*－オクチル－２－メチルインドール－３－イル）－４又は７－アザフタリド、3, 3－ビス（２－メトキシ－４－ジエチルアミノフェニル）－４又は７－アザフタリド、3, 3－ビス（２－エトキシ－４－ジエチルアミノフェニル）－４又は７－アザフタリド等のピリジン化合物；

3-メチルスピロジナフトピラン、3-エチルスピロジナフトピラン、3-フェニルスピロジナフトピラン、3-ベンジルスピロジナフトピラン、3-メチルナフトー（3-メトキシベンゾ）スピロピラン、3-プロピルスピロジベンゾピラン等のスピロ化合物；

- 5      3, 6-ビス（ジエチルアミノ）フルオレン-9-スピロ-3-（6-ジメチルアミノ）フタリド、3-ジエチルアミノ-6-（N-アリル-N-メチルアミノ）フルオレン-9-スピロ-3-（6-ジメチルアミノ）フタリド、3, 6-ビス（ジメチルアミノ）-9-スピロ〔フルオレン-9, 6-6H-クロメノ（4, 3-b）インドール〕、3, 6-ビス（ジメチルアミノ）-3-メチル-スピロ〔フルオレン-9, 6-6H-クロメノ（4, 3-b）インドール〕、3, 6-ビス（ジエチルアミノ）-3-メチル-スピロ〔フルオレン-9, 6-6H-クロメノ（4, 3-b）インドール〕等のフルオレン化合物；

- 15      3, 3-ビス（4-ジメチルアミノフェニル）-6-ジメチルアミノフタリド、3, 3-ビス（4-ジメチルアミノフェニル）フタリド、3-（4-ジメチルアミノフェニル）-3-（4-ジエチルアミノフェニル）-6-ジメチルアミノフタリド、3-（4-ジメチルアミノフェニル）-3-（1-メチルピロール-3-イル）-6-ジメチルアミノフタリド等のトリアリールメタン化合物；

- 20      4, 4-ビス-ジメチルアミノベンズヒドリンベンジルエーテル、N-ハロフェニルロイコオーラミン、N-2, 4, 5-トリクロロフェニルロイコオーラミン等のジアリールメタン化合物等が挙げられる。一般に染料としての品位は、感熱記録体の発色性に優れても、感熱記録体が熱、光、湿度等に対し、汚れやすいものは染料として好ましくなく、逆にそのような環境下に汚れにくくても、記録像が消失しやすいものも染料として好ましくない。従って、これ等染料の中でも、3-N, N-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-N, N-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-N, N-ジアミルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-N, N-ジエチルアミノ-7-（m-トリフルオロメチルアニリノ）フルオラ

ン、3-(N-イソアミル-N-エチル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-p-トリル-N-エチル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-イソペンチル-N-エチル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-シクロヘキシル-N-メチル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-N,N-ジエチルアミノ-6-クロロ-7-アニリノフルオラン及び3,3-ビス(4-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリドは、前記した増感剤及び後記する顕色剤との組み合わせにおける発色性及び保存性が非常に優れており、染料として特に好ましい。

- 10 これらの染料は、単独、あるいは発色画像の色調の調整や多色感熱記録材料を得るなどの目的で二種以上を混合して用いてもよい。

染料の使用量は、増感剤100質量部に対し、染料10～500質量部が好ましく、更に好ましくは20～400質量部、最も好ましくは30～200質量部である。因みに、使用量が10質量部未満では感熱記録体として具備すべき本来の発色性を奏することができず、一方、500質量部以上になると、それ以上の発色性の向上は得られず、経済的にも無駄である。

- 15 次に、顕色剤としては、従来公知のもの、例えば、フェノール性化合物、スルホン系化合物、イオウ系化合物、窒素系化合物及びサリチル酸系化合物等を挙げるができる。

- 20 具体的な例として、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ジメチル-1,3-ビス(4-ヒドロキシベンゾイルオキシ)プロパン、4,4'-シクロヘキシリデンジフェノール、トルエンジイソシアネートとジアミノジフェニルスルホン及びフェノールとの反応混合物、

- 25 4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、3,3'-ジアリル-4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-アリルオキシジフェニルスルホン、4-ベンジルオキシ-4'-ヒドロキシジフェニルスルホン、2,2-ビス(ヒドロキシメチル)-1,3-プロパンジオールとの重縮合物と4-ヒドロキシ安息香酸との脱水縮合

物、

2, 4-ビス(フェニルスルホニル)フェノール、2, 4-ビス(フェニルスルホニル)-5-メチルフェノール、4, 4'-[オキシビス(エチレンオキシ-p-フェニレンスルホニル)]ジフェノール、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス{(4-p-ヒドロキシフェニルスルホン)フェノキシ}-p-キシレン、

1, 5-ビス(4-ヒドロキシフェニルチオ)-3-オキサペンタン、1, 8-ビス(4-ヒドロキシフェニルチオ)-3, 6-ジオキサオクタン、4, 4'-ビス(p-トルエンスルホニルアミノカルボニルアミノ)-ジフェニルメタン、p-トルエンスルホニルアミノカルボアニリド、ビス(4-ヒドロキシフェニルチオエトキシ)メタン、ビス(4-ヒドロキシフェニルチオエチル)エーテル、

4-ヒドロキシベンゼンスルホンアニリド、

3, 5-ジ- $\alpha$ -メチルベンジルサリチル酸及びそのZn塩及び

4-ヒドロキシ安息香酸ベンジルエステル等が好ましいものとして挙げられる。

感熱記録体の発色性、記録像の保存安定性、更には地肌の汚れ等を考慮すれば、これらの中でも、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホン、ビス(3-アリル-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニルチオエトキシ)メタン、ビス(4-ヒドロキシフェニルチオエチル)エーテル、4, 4'-シクロヘキシリデンジフェノール、4-ベンジルオキシ-4'-ヒドロキシジフェニルスルホン、4-アリルオキシ-4'-ヒドロキシジフェニルスルホン、p-ヒドロキシ安息香酸ベンジル、3, 5-ジ( $\alpha$ -メチルベンジル)サリチル酸及びその亜鉛塩、2, 4-ビス(フェニルスルホニル)フェノール、2, 4-ビス(フェニルスルホニル)-5-メチルフェノール、4-ヒドロキシベンゼンスルホンアニリド、トルエンジイソシアネートとジアミノジフェニルスルホン及びフェノールとの反応混合物、4, 4'-ビス(p-トルエンスルホニルアミノカルボニルアミノ)-ジフェニルメタン、



p-トルエンスルホニルアミノカルボアニリド、 $\alpha$ 、 $\alpha'$ -ビス{4-(p-ヒドロキシフェニルスルホン)フェノキシ}-p-キシレン、2,2-ビス(ヒドロキシメチル)-1,3-プロパンジオールの重縮合物と4-ヒドロキシ安息香酸との脱水縮合物、4,4'-{オキシビス(エチレンオキシ-p-フェニレンスルホニル)}ジフェノールは、前記した増感剤及び染料との組み合わせにおいて非常に優れており、特に好ましい。

これらの顕色剤は、その一種あるいは二種以上を混合して使用してもよい。又、顕色剤の使用量は、増感剤100質量部に対し、10~500質量部が好ましく、より好ましくは30~400質量部、更に好ましくは50~300質量部である。因みに、10質量部未満では感熱記録体として具備すべき本来の発色性等を満たすことができず、一方、500質量部以上になると、記録体の地肌の汚れが目立ち、逆に発色性の向上は得られず、経済的にも無駄である。

更に、顔料は、記録ヘッドのカス付着を改良し、記録層をより白くする等の目的で使用するが、その顔料としては、例えば、カオリン、シリカ、非晶質シリカ、焼成カオリン、酸化亜鉛、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、硫酸マグネシウム、酸化マグネシウム、酸化チタン、硫酸バリウム及び合成ケイ酸アルミニウム等の無機系微粉末等を挙げることができるが、更に、スチレン-メタクリル酸共重合体、ポリスチレン樹脂及び尿素-ホルマリン樹脂等の有機系樹脂微粉末等を、上記顔料と併用することも可能である。

これら顔料の使用量は、染料100質量部に対し、10~2000質量部が好ましく、より好ましくは、20~1000質量部である。因みに10質量部未満では使用目的を達成することが出来ない。一方、2000質量部をこえると発色性が低下するためである。

一方、接着剤としては、水溶性樹脂及び水分散性樹脂のいずれでも使用可能である。例えば、完全(部分)ケン化ポリビニルアルコール、アセトアセチル基変性ポリビニルアルコール、カルボキシル基変性ポリビニルアルコール、ケイ素変性ポリビニルアルコール、ブチラール変性ポリビニルアルコール、スルホン酸基変性ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、澱粉及びその誘

導体、アラビアゴム、ゼラチン、カゼイン、キトサン、メチルセルロース、メ  
トキシセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロー  
ス、ヒドロキシメチルセルロース、ナトリウムカルボキシメチルセルロース、  
スチレンーアクリル酸共重合体の塩、スチレンー無水マレイン酸共重合体の塩  
5、メチルビニルエーテルー無水マレイン酸共重合体の塩、イソプロピレンー無  
水マレイン酸共重合体の塩等の水溶性樹脂、及び酢酸ビニル系ラテックス、ア  
クリル酸エステル共重合系ラテックス、メタクリル酸エステル共重合系ラテッ  
クス、酢酸ビニルー（メタ）アクリル酸エステル共重合系ラテックス、ポリウ  
レタン系ラテックス、ポリ塩化ビニル系ラテックス、ポリ塩化ビニリデン系ラ  
10 テックス、スチレンーブタジエン系ラテックス等の水分散性樹脂が挙げられる  
。勿論、これらの接着剤を2種以上併用することもできる。

これら接着剤の使用量は、感熱記録層の全固形分の2～40質量%、好まし  
くは5～30質量%程度配合される。因みに、2質量%未満では使用目的を達  
成することが出来ない。一方、2000質量部をこえると発色性が低下するた  
15 めである。

金属石鹸、ワックス類は、感熱記録体が記録機器や記録ヘッドとの接触によ  
ってスティッキングが生じないようにする目的で使用するが、ステアリン酸亜  
塩、ステアリン酸カルシウム及びステアリン酸アルミニウム等の高級脂肪酸金  
属塩、キャンデリラワックス、ライスワックス、木ろう、みつろう、ラノリ  
20 ン、モンタンワックス、カルナバワックス、セレシンワックス、パラフィンワ  
ックス、マイクロクリスタリンワックス及び牛脂や椰子油等の天然ワックス、  
更にはポリエチレンワックス、ステアリン酸等の誘導体並びにフィシャー・ト  
ロプシュワックス等を挙げることができる。これらは、単独あるいは混合して  
使用してもよい。

25 界面活性剤及び分散剤は、本増感剤分散体を製造する時に説明した前記乳化  
分散剤が用いられる。

消泡剤としては、高級アルコール系、脂肪酸エステル系、オイル系、シリコ  
ーン系、ポリエーテル系、変性炭化水素油系、パラフィン系等が例示される。

更に必要に応じ、耐水性改良剤として、1, 1, 3-トリス（2-メチルー

4-ヒドロキシ-5-シクロヘキシルフェニル)ブタン、1, 1, 3-トリス  
(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン及び  
4-ベンジルオキシ-4'-2, 3-プロポキシジフェニルスルホン等を用  
いてもよい。

- 5 また、耐光性改良剤として、ベンゾトリアゾール系の紫外線吸収剤、例えば、  
2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(  
2-ヒドロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル)-5-クロロ  
ベンゾトリアゾール、2, 2-メチレンビス[4-(1, 1, 3, 3-テトラ  
メチルブチル)-6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェノール]  
10 及びマイクロカプセル化された2-(2-ヒドロキシ-3-ドデシル-5-メ  
チルフェニル)ベンゾトリアゾール等が挙げられる。

次に、感熱記録体の構成要素の各塗液の調製は、従来公知の調製法により製  
造することができる。即ち、染料、顔料、耐水性改良剤、耐可塑剤性  
改良剤、金属石鹼、ワックス等については、界面活性剤、消泡剤及び分散剤等  
15 を含む水性媒体中で、ボールミル、アトライター、サンドグライNDER等の攪  
拌・粉砕機により別々に、通常、平均粒子径が5  $\mu\text{m}$ 以下、好ましくは1.5  
 $\mu\text{m}$ 以下となるように粉砕・分散させることにより各分散液は調整できる。本  
発明にかかる増感剤分散体と上記各塗液を決められた処方に従って調合する  
ことにより、感熱記録層の塗液が調整できる。

- 20 斯して、得られた本感熱記録層の塗液を、支持体面上にエアナイフコーター  
、ブレードコーター、パーコーター、ロッドコーター、グラビアコーター、カ  
ーテンコーター又はワイヤーバー等の塗布装置で塗布・乾燥して感熱記録層を  
形成できる。

塗布液の塗布量は、特に限定するものではないが、一般に乾燥重量で0.5  
25  $\sim 50.0 \text{ g/m}^2$ 、好ましくは1.0  $\sim 20.0 \text{ g/m}^2$ の範囲で調節される  
。

支持体としては、紙(中性紙、酸性紙)プラスチックシート、合成紙、不織  
布等が用いられる。

更に、発色感度を高めるために、感熱記録層と支持体の間に下塗り層(中間

層) を設けてもよい。下塗り層の材料は、主として顔料又は有機中空粒子と接着剤からなる。

この顔料としては、吸油量の大きいものが好ましく、焼成カオリン、炭酸マグネシウム、無定型シリカ、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム、珪酸カルシウム、炭酸カルシウム、尿素ホルマリン樹脂フィラー、その他の多孔質顔料等が挙げられる。

また有機中空粒子としては、特に限定されるものではないが、塩化ビニル、塩化ビニリデン、酢酸ビニル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、アクリルニトリル及びスチレン等の単量体の単独重合体又は共重合体の樹脂が挙げられる。

更に、接着剤としては、ゼラチン、カゼイン、デンプン及びその誘導体、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、メトキシセルロース、完全(部分)ケン化ポリビニルアルコール、カルボキシ変性ポリビニルアルコール、アセトアセチル変性ポリビニルアルコール、ケイ素変性ポリビニルアルコール、アクリルアミド-アクリル酸エチル共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体等の水溶性高分子及びスチレン-ブタジエン系樹脂、スチレン-アクリル系樹脂、酢酸ビニル樹脂、アクリル系樹脂等の疎水性高分子が挙げられる。なお、下塗り層の形成法は、特に制限するものではなく、例えば、先に記載した感熱記録層の形成法と同様にして形成することができる。

また感熱記録層の上には、擦れ、引っかき等による無用の発色、及び可塑剤による記録画像の消失を防ぐ目的で保護層を設けてもよい。かかる保護層は、成膜性を有する接着剤、顔料等を主成分とし、必要に応じて紫外線吸収剤を内包したマイクロカプセルや、紫外線吸収剤を微細化したものを添加することにより光に対して地肌部の黄変や記録像の褪色が著しく改良される。その他に蛍光染料、滑剤、着色剤等を含有させることも可能である。

また、このような保護層を設けることにより、印刷適性、朱肉適性、筆記適性等に優れた感熱記録体を得られる。

更に、保護層上に、高光沢を付与する等の目的のために水溶性、水分散性、

電子線硬化性、紫外線硬化性樹脂を含む層を設けることも可能である。

成膜性を有する接着剤としては、例えば、カルボキシ変性ポリビニルアルコール、アセトアセチル変性ポリビニルアルコール、ケイ素変性ポリビニルアルコール及びジアセトン変性ポリビニルアルコール等が挙げられる。

5      このような接着剤を用いて保護層を形成する場合、保護層の耐水性をより高めるために、架橋剤を用いることが望ましい。かかる架橋剤としては、例えば、グリオキザール、ジアルデヒド澱粉等のジアルデヒド系化合物、ポリエチレンイミン等のポリアミン系化合物、エポキシ系化合物、ポリアミド樹脂、メラミン樹脂、硼酸、硼砂、塩化マグネシウム等が挙げられる。

10     顔料及び紫外線吸収剤は、先に記載した感熱記録層を構成するために使用したものが使用可能である。

かかる保護層の形成法も特に制限するものではなく、例えば、先に記載した感熱記録層の形成法と同様にして形成することができる。保護層の塗布量は乾燥重量で0.5～15 g/m<sup>2</sup>、好ましくは1～8 g/m<sup>2</sup>程度である。因みに、0.5 g/m<sup>2</sup>以下では、保護層としての機能が発揮されず、一方、15 g/m<sup>2</sup>以上になると発色感度が低下するからである。

感熱記録体には、必要に応じて、支持体の裏面側にも保護層を設けたり、天然ゴム系の粘着剤、アクリル樹脂系の粘着剤、スチレンイソプレンブロックコポリマー及び二液架橋型アクリル樹脂系の粘着剤を主成分とする粘着層を設けて粘着紙に構成することも可能である。この場合、必要に応じて支持体と粘着層との間に障壁層を設けて保存性を高めることもよい。

更に、感熱記録体には、必要に応じて、支持体の裏面側に磁気記録層を設けることによって、感熱・磁気記録体に構成することも可能である。

更に、各層の塗布後にスーパーカレンダー掛け等の平滑化処理を施してもよい。

#### 実施例

以下、実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明がこれに限定されるものではない。また、実施例中の「部」及び「%」は、特に断らない限りそれぞれ「質量部」及び「質量%」を表す。

## [増感剤乳化分散体の製造]

## [実施例 1]

エム・テクニク社製クリアミクスCLM-0.8型の350ml釜に、1  
2-ビス(3-メチルフェノキシ)エタン150部、クラレ社製PVA20  
5の10%水溶液60部、花王社製ペレックスTR1.5部及び水88.5部  
を仕込み、スパチュラで粉をよく分散水に浸透させた。次に、釜と混合器本体  
をセットし、速やかに105℃まで昇温した。釜内の圧力は全圧1.4kg/  
cm<sup>2</sup>であった。攪拌を開始し、30秒かけて18,000rpmになったと  
ころで攪拌を終了した。排出コックを開け、内径6mm、パイプ長さ300c  
10mをコイル状にし、外側は氷水で冷却した熱交換器を通して急冷させたところ  
、出口温度は15℃であった。本排出液は、15℃の冷水で冷却された攪拌機  
付500mlフラスコの中に攪拌しながら20℃以下になるように乳化器の  
排出コックを調整しながら注入した。クリアミクス乳化釜中の乳化液を全量排  
出するのに、20分間を要した。全量投入後、20℃以下で2時間攪拌を続け  
15 乳化分散体の結晶化を完成させた後、イイダ社製試験篩い器(目開き20μm  
)で篩別したが、網の目上には、殆ど固形物は残らなかった。

斯くして得られた乳化分散体は、流動性がよく、島津製作所社製SALD-  
2000Jの粒径測定装置で測定したところ、平均粒子径は2.0μmであつ  
た。また、取り出し量は290部で、固形分濃度は52.3%であった。

## 20 [実施例 2]

攪拌機、コンデンサー及び温度計を備えた1,000mlのSUS製セパラ  
ブルフラスコにβ-ナフチルベンジルエーテル120部、日本合成化学工業社  
製ゴーセランL-3266の10%水溶液48部、花王社製エマルゲン111  
8S-70を0.6部及び水130.8部を仕込み、粉をよく分散水に浸透さ  
25 せた後、105℃まで釜温を昇温させ、105℃で、10分間攪拌を続けた後  
、前記のセパラブルフラスコを取りはずし、これに特殊機化工業社製T.K.  
HOMOMIXERを取り付け、高温での乳化中にセパラブルフラスコ内容物  
からの蒸気の逃げを出来るだけ抑えるために、テフロン(登録商標)板で蓋を  
し、99~100℃、回転数12,000rpmで5分間乳化した。次いで、

攪拌機のついた1,000mlの釜に氷を120部入れ、釜を氷水で冷却した状態にして上記乳化分散体を攪拌しながら内温30℃以下になるように注意しながら注入した。注入後、30℃以下で2時間攪拌を続け、乳化分散体の結晶化を完結させた。次に、試験篩い器（目開き20 $\mu$ m）で篩別したが、網の目上には、殆ど固形物は残らなかった。

斯くして得られた乳化分散体は、流動性がよく、平均粒子径は1.5 $\mu$ mであった。取り出し量は390部で、固形分濃度は31.3%であった。

#### [実施例3]

エム・テクニック社製クリアミクスCLM-0.8型の350ml釜に、1,2-ビス（3-メチルフェノキシ）エタン150部、クラレ社製PVA205の10%水溶液60部、花王社製ペレックスTR1.5部及び水88.5部を仕込み、スパチュラで粉をよく分散水に浸透させた。次に、釜と混合器本体をセットし、速やかに105℃まで昇温した。釜内の圧力は全圧1.4kg/cm<sup>2</sup>であった。攪拌を開始し、30秒かけて18,000rpmになった。ひき続き、同回転数で60秒間攪拌した。

排出コックを開け、内径6mm、パイプ長さ300cmをコイル状にし、外側を氷水で冷却した熱交換器を通して急冷させたところ、出口温度は15℃であった。本排出液は、15℃の冷水で冷却された攪拌機付500mlフラスコの中に攪拌しながら20℃以下になるように乳化器の排出コックを調整しながら注入した。クリアミクス乳化釜中の乳化液を全量排出するのに、20分間を要した。全量投入後、20℃以下で2時間攪拌を続け乳化分散体の結晶化を完成させた後、試験篩い器（目開き20 $\mu$ m）で篩別したが、網の目上には、殆ど固形物は残らなかった。

斯くして得られた乳化分散体は、流動性がよく、平均粒子径は1.0 $\mu$ mであった。取り出し量は291部で、固形分濃度は52.2%であった。

#### [実施例4]

エム・テクニック社製クリアミクスCLM-0.8型の350ml釜に、1,2-ビス（3-メチルフェノキシ）エタン150部、クラレ社製PVA205の10%水溶液60部、花王社製ペレックスTR1.5部及び水88.5部

を仕込み、スパチュラで粉をよく分散水に浸透させた。次に、釜と混合器本体をセットし、速やかに105℃まで昇温した。釜内の圧力は全圧1.4 kg/cm<sup>2</sup>であった。攪拌を開始し、30秒かけて18,000 rpmになった。ひき続き、同回転数で60秒間攪拌した。

- 5 次に排出コックを開け、内径6 mm、パイプ長さ50 cmをコイル状にし、95℃の熱湯に漬け込んだ熱交換器を通して、実施例3で得られた乳化分散体200部を1,000 mlの釜に入れ、外側を氷水で冷却し5℃まで冷却したところへ、釜の温度が30℃以下になるように攪拌しながら流し込んだ。排出終了後、30℃以下で2時間攪拌を続け、乳化分散体の結晶化を完成させた後
- 10 、試験篩い器（目開き20 μm）で篩別したが、網の目上には、殆ど固形物は残らなかった。

斯くして得られた乳化分散体は、流動性がよく、平均粒子径は1.0 μmであった。取り出し量は485部で、固形分濃度は52.3%であった。

〔実施例5〕

- 15 エム・テクニク社製クリアミクスCLM-0.8型の350 ml釜に、1,2-ビス（3-メチルフェノキシ）エタン150部、クラレ社製PVA205の10%水溶液45部、花王社製ペレックスTR0.15部及び水105部を仕込み、スパチュラで粉をよく分散水に浸透させた。次に、釜と混合器本体をセットし、速やかに105℃まで昇温した。釜内の圧力は全圧1.4 kg/cm<sup>2</sup>であった。攪拌を開始し、30秒かけて18,000 rpmとし、ひき
- 20 続き、同回転数で60秒間攪拌した。

- 一方、前準備として、ナノマイザー社製PEL-20型器の1,000 mlの受け入れ受器に、温度計、攪拌機及びコンデンサーを取り付け、更に受器に水205部を入れ、マントルヒーターにより100℃に加温し、更に本受器から
- 25 ゼネレーション部を通して排出部までリボシヒーターで本体側接触部の温度で105℃になるように加温した。更に、ナノマイザー本体の排出部に内径6 mm、パイプ長さ50 cmをコイル状にし、95℃の熱湯に漬け込んだ熱交換器を取り付けた。次に、熱交換器の出口を、氷水浴に漬け込んだ1,000 mlの乳化分散体貯槽用フラスコに差し込み、本乳化分散体貯槽用1,000



ml のフラスコに氷 99 部、クラレ社製 PVA 205 の 10% 水溶液 1 部を入れ攪拌して、5℃まで冷却した。

次に、クレアミクス乳化分散液を排出コックを開け、前準備したナノマイザー受器に攪拌しながら流し込んだ。

- 5      そこで、 $400\text{ kg/cm}^2$ 、1パス条件でナノマイザーの操作を開始した。前記の乳化分散体貯槽用フラスコの内温が 30℃以下になるように、調整しながら、ナノマイザーを作動し、終了までに 20 分を要した。

- 10      終了後、乳化分散体貯槽用フラスコの内温を 30℃以下で 2 時間攪拌し、乳化分散体の結晶化を完結させた。次に、試験篩い器（目開き  $20\text{ }\mu\text{m}$ ）で篩別したが、網の目上には、殆ど固形物は残らなかった。

斯くして得られた乳化分散体は、流動性がよく、平均粒子径は  $0.3\text{ }\mu\text{m}$  であった。取り出し量は 480 部で、固形分濃度は 31.0% であった。

#### [実施例 6]

- 15      エム・テクニック社製クリアミクス CLM-1.5/2.2W 型の 500 ml 釜に、1, 2-ビス（3-メチルフェノキシ）エタン 210 部、クラレ社製 PVA 205 の 10% 水溶液 84 部、花王社製ペレックス TR 2.1 部及び水 123.9 部を仕込み、スパチュラで粉をよく分散水に浸透させた。次に、釜と混合器本体をセットし、すみやかに 105℃まで昇温した。釜内の圧力は全圧  $1.4\text{ kg/cm}^2$  であった。攪拌を開始し、60 秒かけてローター側が 18,000 rpm、スクリーン側が 16,000 rpm になった。ひき続き、同回転数で 120 秒間攪拌した。次に、排出コックを開け、内径 6 mm、長さ 20 cm のパイプを通して、冷却槽（※）の温度が 20℃以下になるように乳
- 20      化器の排出コックを調整しながら冷却槽に注入した。クリアミクス乳化釜中の乳化液を全量排出するのに、10 分間を要した。全量投入後、20℃以下で 2
- 25      時間攪拌を続け乳化分散体の結晶化を完結させた後、製試験ふるい器（目開き  $20\text{ }\mu\text{m}$ ）で篩別したが、網の目の上には、ほとんど固形物は残らなかった。かくして得られた乳化分散体は、流動性がよく平均粒子径は  $0.3\text{ }\mu\text{m}$  であった。又、取り出し量は 686 部で、固形分濃度は 31.5% であった。

尚、冷却槽（※）とは氷 280 部を 1000 ml の釜に入れ、攪拌機と温度

計を取りつけ、更に釜を氷水で冷却させた槽である。

[実施例 7～10]

実施例 3 において、増感剤、分散剤、温度及び全圧を以下に代えた以外は実施例 3 と同様に操作した。その結果を表 3 に示す。

5

表 3

	増 感 剤	分 散 剤
実施例 7	1,2-ビス(フェノキシ)エタン 150 部	クラレ社製 PVA-117 の 10%水溶液 60 部 花王社製ポイズ 0.7 部
実施例 8	p-ベンジルピフェニル 150 部	日本合成社製ゴーセラン L-3266 の 10%水溶液 60 部 荒川社製 アラスター 0.7 部
実施例 9	シュウ酸ジ-p-メチルベンジル 150 部	信越化学社製メトロゾ 60SH-03 の 10%水溶液 60 部 花王社製エマルゲン 0.7 部
実施例 10	1,2-ビス(4-メチルフェノキシ)エタン 150 部	クラレ社製 PTA-217-BE の 5%水溶液 60 部 花王社製エマル 0.3 部

	温 度 (℃)	全 圧 (kg/cm <sup>2</sup> )	流動性	平均粒子 径 (μm)	取り出し量 (部)	固形分濃 度 (%)
実施例 7	105	1.4	良 好	1.0	292	52.3
実施例 8	105	1.4	良 好	1.0	290	52.2
実施例 9	105	1.4	良 好	1.0	291	52.3
実施例 10	128	4.0	良 好	1.0	290	52.2

[比較例 1]

イガラシ機械製造社製サンドグラインダー TSG 4H 型の 400ml ポットに、1, 2-ビス(3-メチルフェノキシ)エタン 50 部、クラレ社製 PVA 205 の 10%水溶液 20 部、花王社製ペレックス TR 0.25 部、サンノブコ社製ノブコ 1407-K の 5%水溶液 0.25 部、及び水 54.5 部を仕込み、スパチュラで粉をよく分散水に浸透させた後、2 時間放置した。次にポットに、ポッターズ・バロティーニ社製ガラスビーズ EGB 501MM (ビーズ径 0.85～1.18mm) 250 部を仕込み、三段羽根をセットし、回転数 1,000rpm にてポットジャケットに 20℃の水を循環させながら粉砕

を開始した。島津製作所社製SALD-2000Jの粒径測定装置で粒子径を経時的に測定し、1.5時間後の平均粒子径が2.0 $\mu$ mになった。

本分散液をイイダ社製試験篩い器（目開き20 $\mu$ m）を用いて篩別し、平均粒子径2.0 $\mu$ mの1,2-ビス（3-メチルフェノキシ）エタンの分散体83部を得た。なお、本分散体の固形分濃度は41.8%であった。

〔比較例2〕

イガラシ機械製造社製サンドグラインダーTSG4H型の400mlポットに、1,2-ビス（3-メチルフェノキシ）エタン50部、クラレ社製PVA205の10%水溶液20部、花王社製ペレックスTR0.25部、サンノプロ社製ノプロ1407-Kの5%水溶液0.25部、及び水54.5部を仕込み、スパチュラで粉をよく分散水に浸透させた後、2時間放置した。次にポットに、ポッターズ・バロティーニ社製ガラスビーズEGB501MM（ビーズ径0.85~1.18mm）250部を仕込み、三段羽根をセットし、回転数1,000rpmにてポットジャケットに20℃の水を循環させながら粉砕を開始した。島津製作所社製SALD-2000Jの粒径測定装置で粒子径を経時的に測定し、3時間後の平均粒子径が1.0 $\mu$ mになった。

本分散液をイイダ社製試験篩い器（目開き20 $\mu$ m）を用いて篩別し、平均粒子径1.0 $\mu$ mの1,2-ビス（3-メチルフェノキシ）エタンの分散体80部を得た。なお、本分散体の固形分濃度は41.8%であった。

〔比較例3〕

イガラシ機械製造社製サンドグラインダーTSG4H型の400mlポットに、比較例2で得られた1,2-ビス（3-メチルフェノキシ）エタン分散体60部、水20部、サンノプロ社製ノプロ1407-Kの5%水溶液0.10部、及びポッターズ・バロティーニ社製ガラスビーズEGB190MM（ビーズ径0.425~0.600mm）180部を仕込み、三段羽根をセットし、回転数1,000rpmにてポットジャケットに20℃の水を循環させながら粉砕を開始した。島津製作所社製SALD-2000Jの粒径測定装置で粒子径を経時的に測定し、5時間後の平均粒子径が0.3 $\mu$ mになった。

本分散液をイイダ社製試験篩い器（目開き20 $\mu$ m）を用いて篩別し、平均

粒子径  $0.3 \mu\text{m}$  の 1, 2-ビス (3-メチルフェノキシ) エタンの分散体 40 部を得た。なお、本分散体の固形分濃度は 31.4% であった。

[比較例 4]

エム・テック社製クリアミクス CLM-0.8 型の 350 ml 釜に、1  
5 , 2-ビス (3-メチルフェノキシ) エタン 150 部、クラレ社製 PVA 205 の 10% 水溶液 60 部、花王社製ペレックス TR 1.5 部及び水 88.5 部を仕込み、スパチュラで粉をよく分散水に浸透させた。次に、釜と混合器本体をセットし、速やかに  $105^{\circ}\text{C}$  まで昇温した。釜内の圧力は全圧  $1.4 \text{ kg/cm}^2$  であった。攪拌を開始し、30 秒かけて 18,000 rpm とし、ひき  
10 続き、同回転数で 60 秒間攪拌した。

次いで、排出コックを開け、 $20^{\circ}\text{C}$  の水浴中に漬け込んだ 500 ml のフラスコの中に流し込んだが、釜の温度が  $70^{\circ}\text{C}$  に上昇し、やがて釜の中がゴテゴテになり攪拌不能になった。本品を顕微鏡 (オリンパス社製 BH-2、倍率 1,000 倍) で観察したところ、針状の巨大結晶物が見られ、 $1 \mu\text{m}$  程度の球  
15 状物は殆ど観察されず、乳化は破壊されていた。本分散体の固形分濃度は 52.5% であった。

[増感剤分散体の生産性]

本発明に係わる増感剤分散体の製造方法と、従来のサンドグライNDER法とを表 4 に示す。

表 4

	方 法	釜容量 (ml)	増感剤 量 (部)	処理時 間 (分)	平均粒子 径 ( $\mu\text{m}$ )
実施例 1	クリアミクス	350	150	0.5	2.0
実施例 2	ホモミキサー	1,000	120	5	1.5
実施例 3 及び 7~10	クリアミクス	350	150	1.5	1.0
実施例 4	クリアミクス	350	150	1.5	1.0
実施例 5	クリアミクス & ナノマイザー	350	150	1.5	0.3
		1,000	150	20	
実施例 6	クリアミクス	500	210	3.0	0.3
比較例 1	サンドグライNDER	400	50	90	2.0
比較例 2	サンドグライNDER	400	50	180	1.0
比較例 3	サンドグライNDER (1)	400	50	180	0.3
	サンドグライNDER (2)	400	50	300	

表 4 から、本発明に係わる方法が、極めて効率の良い増感剤の微粒子化方法であることがわかる。

- 5 また、実施例 1 ~ 10 と比較例 4 から、加熱溶融化された増感剤の乳化分散体を急冷下で結晶化させることにより、分散体の流動性が良いこと等を合せて、本発明により安定化された乳化分散体を得られることもわかる。

[増感剤分散体の貯蔵安定性]

[実施例 11]

- 10 実施例 1 ~ 10 及び比較例 1 ~ 3 で得られた増感剤分散体を各 20 部を日電一理化ガラス社製 30 ml サンプルビンに入れ、室温で 30 日間保管した。次いで、以下の沈降試験を行い、その評価を表 5 に示した。

(評価方法)

- ……ふんわり状の沈降で、解すには動力を殆ど要しない。
- 15 △……沈降物は、締まっており、解すのにスパチュラで数回攪拌する必要がある。
- ×……沈降物は、硬く締まっており、解すのにスパチュラで何度も何度も攪

拌する必要がある。

表 5

	平均粒子径 ( $\mu\text{m}$ )	評 点
実施例 1	2.0	○
実施例 2	1.5	○
実施例 3	1.0	○
実施例 4	1.0	○
実施例 5	0.3	○
実施例 6	0.3	○
実施例 7	1.0	○
実施例 8	1.0	○
実施例 9	1.0	○
実施例 10	1.0	○
比較例 1	2.0	×
比較例 2	1.0	$\Delta \sim \times$
比較例 3	0.3	○

5 本発明に係わるものは、分散体の平均粒子径にかかわらず貯蔵安定性のよいことは明白である。

〔感熱記録体の製造〕

〔実施例 12〕

〔下塗り層用塗布液の調製〕

10 焼成カオリン（EC社製、「商品名；アンシレックス」）80部、炭酸カルシウム（白石工業社製、「商品名；ユニバー70」）20部、濃度5%のポリビニルアルコール（クラレ社製、「商品名PVA117」）水溶液140部、濃度48%のスチレンーブタジエン系ラテックス15部、濃度20%のポリアクリル酸ナトリウム水溶液2部及び水30部を混合攪拌して下塗り層用塗布液を得た。

## 〔感熱記録層用塗布液の調製〕

## (増感剤分散液の調製)

実施例 1 で得られた 1, 2-ビス (3-メチルフェノキシ) エタン乳化分散体 10 部を水 6. 7 部で希釈し、増感剤の濃度を 30 % にした。

## 5 (顕色剤分散液の調製)

4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホン 30 部を濃度 5 % のメチルセルロース (信越化学工業社製、「商品名 ; メトロース 60SH-03」) 水溶液 70 部中でサンドグラインダー (イガラシ機械製造社製サンドグラインダー TSG4H 型) を用いて粉碎し、平均粒子径  $1.0 \mu\text{m}$  の分散体  
10 を得た。これを試験篩い器 (目開き  $20 \mu\text{m}$ ) で篩別けし、顕色剤分散液とした。

## (染料分散液の調製)

3-N, N-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン 30 部を濃度 5 % のクラレ社製 PVA117 水溶液 70 部中でサンドグラインダー  
15 (イガラシ機械製造社製サンドグラインダー TSG4H 型) を用いて粉碎して平均粒子径  $1.0 \mu\text{m}$  の分散体を得た。これを試験篩い器 (目開き  $20 \mu\text{m}$ ) で篩別けし、染料分散液とした。

## (顔料分散液の調製)

ユニバー 70 を 30 部、水 69 部及び濃度 40 % のヘキサメタリン酸ソーダ  
20 水溶液 1.0 部を回転数 5,000 rpm のホモディスパー (特殊機化工業社製 TK ホモディスパー L 型) で 5 分間攪拌して、顔料分散液とした。

## (感熱記録層用の塗布液の調製)

上記の増感剤分散液 7.2 部、顕色剤分散液 7.2 部、染料分散液 3.6 部、顔料分散液 7.2 部及び滑剤分散液として濃度 30 % のステアリン酸亜鉛エ  
25 マルジョン (中京油脂社製、「商品名 ; ハイオリン Z-7」) 1.8 部と、濃度 5 % のポリビニルアルコール (クラレ社製、「商品名 ; PVA117」) 水溶液 21.6 部を混合して感熱記録層用の塗布液とした。

## (感熱記録体の作製)

$64 \text{ g r} / \text{m}^2$  の上質の中性紙の片面に、下塗り層用塗布液及び感熱記録層

用の塗布液を乾燥後の塗布量がそれぞれ  $10 \text{ gr/m}^2$ 、 $3 \text{ gr/m}^2$  となるように、ワイヤーバーを用いて順次塗布乾燥して感熱記録体を得た。各層を形成した後、スーパーカレンダー処理した。

〔実施例 13〕

- 5 実施例 12 で使用した増感剤分散液に替えて、実施例 4 で得られた 1, 2-ビス (3-メチルフェノキシ) エタン乳化分散体 10 部を水 6.7 部で希釈し、濃度を 30% にした増感剤分散液を用いた以外は実施例 12 と同様にして感熱記録体を得た。

〔実施例 14〕

- 10 実施例 12 で使用した増感剤分散液に替えて、実施例 5 で得られた 1, 2-ビス (3-メチルフェノキシ) エタン乳化分散体をそのまま用いた以外は実施例 12 と同様にして感熱記録体を得た。

〔実施例 15〕

- 15 実施例 12 で使用した増感剤分散液に替えて、実施例 6 で得られた 1, 2-ビス (3-メチルフェノキシ) エタン乳化分散体をそのまま用いた以外は実施例 12 と同様にして感熱記録体を得た。

〔実施例 16〕

- 20 実施例 12 で使用した増感剤分散液、顔色剤分散液及び感熱記録層用の塗布液に替えて、以下の増感剤・顔色剤の混合分散体及び感熱記録層用の塗布液を使用した以外は、実施例 12 と同様にして感熱記録体を得た。

(増感剤・顔色剤の混合分散体の調製)

- 25 実施例 4 で得られた 1, 2-ビス (3-メチルフェノキシ) エタン乳化分散体 100 部と、4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホン 50 部と、水 100 部及びサンノプロコ社製ノブコ 1407-K の 5% 水溶液 0.5 部をイガラシ機械製造社製サンドグラインダー TSG4H 型の 1,000 ml ポットに仕込み、スパチュラで粉をよく分散・浸透させた後、2 時間放置した。

ポットにポッターズ・パロティーニ社製ガラスビーズ EGB501MM (ビーズ径 0.85~1.18 mm) 500 部を仕込み、三段羽根をセットし、回



転数 1, 000 rpm にてポットのジャケットに 20℃ の水を循環させながら粉砕を開始した。

島津製作所社製 S A L D - 2000 J で、粒子径を経時的に測定し、45 分後に平均粒子径が 1.0  $\mu$ m になった。

- 5 本分散液を試験篩い器（目開き 20  $\mu$ m）を用いて篩別し、平均粒子径が 1.0  $\mu$ m の 1, 2-ビス（3-メチルフェノキシ）エタン：4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホン（100：100）の混合された固形分濃度 40.8% の分散体 140 部を得た。

- 10 次いで、この分散体 20 部を水 6.6 部で希釈したものを増感剤・顕色剤の混合分散体とした。

（感熱記録層用の塗布液の調製）

- 15 上記の増感剤・顕色剤の混合分散体 14.4 部、染料分散液 3.6 部、顔料分散液 7.2 部及び滑剤分散液として濃度 30% のステアリン酸亜鉛エマルジョン（中京油脂社製、「商品名；ハイオリン Z-7」）1.8 部と、濃度 5% のポリビニルアルコール（クラレ社製、「商品名；PVA117」）水溶液 21.6 部を混合して感熱記録層用の塗布液とした。

〔実施例 17〕

- 20 実施例 12 で使用した増感剤分散液、顕色剤分散液及び感熱記録層用の塗布液に替えて、以下の増感剤・染料の混合分散体及び感熱記録層用の塗布液を使用した以外は、実施例 12 と同様にして感熱記録体を得た。

（増感剤・染料の混合分散体の調製）

- 25 実施例 4 で得られた 1, 2-ビス（3-メチルフェノキシ）エタン乳化分散体 100 部と、3-N, N-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン 25 部と水 62 部及びサンノブコ社製ノブコ 1407-K の 5% 水溶液 0.5 部をイガラシ機械製造社製サンドグラインダー T S G 4 H 型の 1, 000 ml ポットに仕込み、スパチュラで粉をよく分散・浸透させた後、2 時間放置した。

ポットにポッターズ・パロティーニ社製ガラスビーズ E G B 501 MM（ビーズ径 0.85~1.18 mm）375 部を仕込み、三段羽根をセットし、回

転数 1, 000 r p m にてポットのジャケットに 20℃の水を循環させながら粉砕を開始した。

島津製作所社製 S A L D - 2 0 0 0 J で、粒子径を経時的に測定し、45分後に平均粒子径が 1. 0  $\mu$  m になった。

- 5 本分散液を試験篩い器（目開き 20  $\mu$  m）を用いて篩別し、平均粒子径が 1. 0  $\mu$  m の 1, 2-ビス（3-メチルフェノキシ）エタン：3-N, N-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン（100：50）の混合された固形分濃度 41. 0% の分散体 125 部を得た。

- 10 次いで、この分散体 20 部を水 6. 6 部で希釈したものを増感剤・染料剤の混合分散体とした。

（感熱記録層用の塗布液の調製）

- 15 上記の増感剤・染料の混合分散体 10. 8 部、顕色剤分散液 7. 2 部、顔料分散液 7. 2 部及び滑剤分散液として濃度 30% のステアリン酸亜鉛エマルジョン（中京油脂社製、「商品名；ハイオリン Z-7」）1. 8 部と、濃度 5% のポリビニルアルコール（クラレ社製、「商品名；PVA 117」）水溶液 21. 6 部を混合して感熱記録層用の塗布液とした。

〔実施例 18〕

- 20 実施例 12 で使用した増感剤分散液に替えて、実施例 7 で得られた 1, 2-ビス（フェノキシ）エタン乳化分散体 10 部を水 6. 7 部で希釈し、濃度を 30% にした増感剤分散液を用いた以外は実施例 12 と同様にして感熱記録体を得た。

〔実施例 19〕

- 25 実施例 12 で使用した増感剤分散液に替えて、実施例 8 で得られた p-ベンジルビフェニル乳化分散体 10 部を水 6. 7 部で希釈し、濃度を 30% にした増感剤分散液を用いた以外は実施例 12 と同様にして感熱記録体を得た。

〔実施例 20〕

実施例 12 で使用した増感剤分散液に替えて、実施例 9 で得られたシュウ酸ジ-p-メチルベンジル乳化分散体 10 部を水 6. 7 部で希釈し、濃度を 30% にした増感剤分散液を用いた以外は実施例 12 と同様にして感熱記録体を

得た。

〔実施例 21〕

実施例 12 で使用した増感剤分散液に替えて、実施例 10 で得られた 1, 2-  
ビス (4-メチルフェノキシ) エタン乳化分散体 10 部を水 6.7 部で希釈  
し、濃度を 30% にした増感剤分散液を用いた以外は実施例 12 と同様に  
5 して感熱記録体を得た。

〔比較例 5〕

実施例 12 で使用した増感剤分散液に替えて、比較例 1 で得られた 1, 2-  
ビス (3-メチルフェノキシ) エタン乳化分散体 10 部を水 3.3 部で希釈  
し、濃度を 30% にした増感剤分散液を用いた以外は実施例 12 と同様に  
10 して感熱記録体を得た。

〔比較例 6〕

実施例 12 で使用した増感剤分散液に替えて、比較例 2 で得られた 1, 2-  
ビス (3-メチルフェノキシ) エタン乳化分散体 10 部を水 3.3 部で希釈  
し、濃度を 30% にした増感剤分散液を用いた以外は実施例 12 と同様に  
15 して感熱記録体を得た。

〔比較例 7〕

実施例 12 で使用した増感剤分散液に替えて、比較例 3 で得られた 1, 2-  
ビス (3-メチルフェノキシ) エタン乳化分散体 10 部を水 3.3 部で希釈  
し、濃度を 30% にした増感剤分散液を用いた以外は実施例 12 と同様に  
20 して感熱記録体を得た。

〔比較例 8〕

実施例 12 で使用した増感剤分散液に替えて、比較例 4 で得られた 1, 2-  
ビス (3-メチルフェノキシ) エタン乳化分散体 10 部を水 3.3 部で希釈  
し、濃度を 30% にした増感剤分散液を用いた以外は実施例 12 と同様に  
25 して感熱記録体を得た。

〔感熱記録体の性能比較試験〕

次に、実施例 12 ~ 21 及び比較例 5 ~ 8 で得られた感熱記録体を感熱記録  
体発色試験装置 (大倉電気社製、「商品名 ; TH-PMD」) で感熱ヘッド (

KYOCERA, TYPE KJT-256-8MGFI-ASH) 1653  $\Omega$ を用い、印字電圧24V、印字周期0.9及び1.4msecで印字テストを行い、次の性能試験を行った。

(1) 地肌及び印字濃度

- 5 マクベス濃度計（マクベス社製RD-918型）を用いて測定した。

(2) 耐湿性試験

温度45℃、湿度85%で24時間放置した後の地肌及び印字濃度をマクベス濃度計で測定した。

(3) 耐熱性試験

- 10 温度60℃で24時間放置した後の地肌及び印字濃度をマクベス濃度計で測定した。

その評価結果を表6に示す。

表 6

	初期値			耐湿値		耐熱性	
	地肌	0.9 (msec)	1.4 (msec)	地肌	1.4 (msec)	地肌	1.4 (msec)
実施例 12	0.04	0.91	1.29	0.05	1.23	0.08	1.19
実施例 13	0.04	0.95	1.32	0.05	1.27	0.08	1.23
実施例 14	0.04	1.01	1.36	0.05	1.31	0.08	1.28
実施例 15	0.04	1.01	1.36	0.05	1.31	0.08	1.28
実施例 16	0.04	0.99	1.35	0.05	1.30	0.08	1.27
実施例 17	0.04	1.00	1.36	0.05	1.31	0.08	1.28
実施例 18	0.04	1.00	1.35	0.05	1.30	0.08	1.25
実施例 19	0.04	0.92	1.30	0.05	1.25	0.10	1.23
実施例 20	0.04	0.93	1.30	0.05	1.25	0.10	1.20
実施例 21	0.04	0.85	1.32	0.05	1.26	0.06	1.22
比較例 5	0.04	0.91	1.29	0.05	1.23	0.08	1.19
比較例 6	0.04	0.95	1.32	0.05	1.27	0.08	1.23
比較例 7	0.04	1.00	1.36	0.05	1.31	0.08	1.28
比較例 8	0.04	0.40	0.80	0.05	0.25	0.08	0.60

表 6 より、本発明に係わる感熱記録体が、増感剤の粒子径をベースに従来のものに比べなんら遜色の無いことは明白であるが、増感剤の粒子径が小さい程優れた感熱記録体を得られる事を考え合せると、従来法では工業的に得られにくかった 0.3  $\mu\text{m}$  程度の微粒子化が本発明により安価に出来ることから本発明により、発色性がよく、かつ地肌を汚すことなく、記録像の保存性に優れた感熱記録体がより有利に得られることが分かる。

#### 産業上の利用可能性

- 10 本発明の増感剤分散体の製造方法により、感熱記録体用増感剤を短時間で乳化微粒子化することができ、得られた増感剤分散体は、長期間保管・貯蔵した後、感熱記録体用塗液材料として使用する場合でも、再分散する動力ないし時

間が従来に比し大幅に節約でき、いつでも短時間で塗液調製が出来ることから、感熱記録体を製造する上で極めて有利である。また得られた増感剤分散体を使用した感熱記録体は、発色性及び記録像の保存性に優れ、かつ熱及び湿度下で地肌かぶりの少ない感熱記録体が得られる。

## 請求の範囲

1. 乳化分散剤水中の感熱記録体用増感剤を、加熱溶解下で乳化微粒子化し、次いで微粒子化した乳化分散体を急冷下で結晶化させることを特徴とする増感剤分散体の製造方法。

該増感剤とは、1, 2-ビス(フェノキシ)エタン、1, 2-ビス(3-メチルフェノキシ)エタン、1, 2-ビス(4-メチルフェノキシ)エタン、p-ベンジルビフェニル、シュウ酸ジ-p-メチルベンジル、 $\beta$ -ナフチルベンジルエーテルからなる群より選ばれる少なくとも1種をいう。

2. 増感剤乳化分散体を急冷下で結晶化させ、該急冷後の到達温度が、50℃以下である請求項1記載の増感剤分散体の製造方法。

3. 増感剤と乳化分散剤の混合固形分濃度が10～65質量%で、平均粒子径が3  $\mu$ m以下になるように乳化微粒子化することを特徴とする請求項1又は2記載の増感剤分散体の製造方法。

4. 請求項1～3のいずれかに記載の製造方法によって得られる増感剤分散体。

5. 請求項4記載の増感剤分散体と、感熱記録体用染料又は感熱記録体用顕色剤とを湿式粉碎することを特徴とする感熱記録体用混合分散体の製造方法。

6. 請求項5記載の製造方法によって得られる増感剤分散体と感熱記録体用染料の混合分散体及び該増感剤分散体と感熱記録体用顕色剤の混合分散体。

7. 支持体面上に、請求項4記載の増感剤分散体又は請求項6記載の感熱記録体用混合分散体を含む感熱記録層が形成されていることを特徴とする感熱記録体。

8. 染料が、3-N, N-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-N, N-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-N, N-ジアミルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-N, N-ジエチルアミノ-7-(m-トリフルオロメチルアニリノ)フルオラン、3-(N-イソアミル-N-エチル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-p-トリル-N-エチル)アミノ-6-メチル-7-

アニリノフルオラン、3-(N-イソペンチル-N-エチル)アミノ-6-メ  
チル-7-アニリノフルオラン、3-(N-シクロヘキシル-N-メチル)ア  
ミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-N,N-ジエチルアミノ-  
6-クロロ-7-アニリノフルオラン及び3,3-ビス(4-ジメチルアミノ  
5 フェニル)-6-ジメチルアミノフタリドからなる群より選ばれる少なくとも  
1種であることを特徴とする請求項7記載の感熱記録体。

9. 顔色剤が、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、2,4'-ジ  
ヒドロキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフ  
ェニルスルホン、ビス(3-アリル-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、2  
10 ,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェ  
ニルチオエトキシ)メタン、ビス(4-ヒドロキシフェニルチオエチル)エー  
テル、4,4'-シクロヘキシリデンジフェノール、4-ベンジルオキシ-4  
'-ヒドロキシジフェニルスルホン、4-アリルオキシ-4'-ヒドロキシジ  
フェニルスルホン、p-ヒドロキシ安息香酸ベンジル、3,5-ジ( $\alpha$ -メチ  
15 ルベンジル)サリチル酸及びその亜鉛塩、2,4-ビス(フェニルスルホニル  
)フェノール、2,4-ビス(フェニルスルホニル)-5-メチルフェノール  
、4-ヒドロキシベンゼンスルホアニリド、トルエンジイソシアネートとジア  
ミノジフェニルスルホン及びフェノールとの反応混合物、4,4'-ビス(p  
-トルエンスルホニルアミノカルボニルアミノ)-ジフェニルメタン、p-ト  
20 ルエンスルホニルアミノカルボアニリド、 $\alpha$ , $\alpha'$ -ビス{4-(p-ヒドロ  
キシフェニルスルホン)フェノキシ}-p-キシレン、2,2-ビス(ヒドロ  
キシメチル)-1,3-プロパンジオールの重縮合物と4-ヒドロキシ安息香  
酸との脱水縮合物、4,4'-{オキシビス(エチレンオキシ-p-フェニレ  
ンスルホニル)}ジフェノールから選ばれる少なくとも1種であることを特徴  
25 とする請求項7又は8記載の感熱記録体。



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/005074

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> B41M5/28, B41M5/34

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> B41M5/28, B41M5/34

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-246863 A (Sanko Kaihatsu Kagaku Kenkyusho Kabushiki Kaisha), 11 September, 2001 (11.09.01), Full text (Family: none)	1-9
A	JP 2001-301338 A (Sanko Co., Ltd.), 31 October, 2001 (31.10.01), Full text (Family: none)	1-9
A	JP 2-194992 A (Oji Paper Co., Ltd.), 01 August, 1990 (01.08.90), Full text; all drawings (Family: none)	1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
09 July, 2004 (09.07.04)

Date of mailing of the international search report  
27 July, 2004 (27.07.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/005074

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 1-123787 A (Ricoh Co., Ltd.), 16 May, 1989 (16.05.89), Full text (Family: none)	1-9

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> B41M5/28, B41M5/34

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> B41M5/28, B41M5/34

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2001-246863 A (株式会社三光開発科学研究所) 2001. 09. 11, 全文 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2001-301338 A (三光株式会社) 2001. 10. 31, 全文 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2-194992 A (王子製紙株式会社) 1990. 08. 01, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-9

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

09. 07. 2004

国際調査報告の発送日

27. 7. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
 郵便番号100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

野田 定文

2H

9711

電話番号 03-3581-1101 内線 3230

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
-----------------	-----------------------------------	------------------

A

JP 1-123787 A (株式会社リコー)  
1989.05.16, 全文 (ファミリーなし)

1-9